

(様式第 5 号)

XPS/XAFS による鉄鋼材料中の凝集/析出に関する研究 XPS/XAFS sequential study of the cohesion and the precipitation in steels

米村光治、吉本有輝

Mitsuharu Yonemura and Yuki Yoshimoto

新日鐵住金(株)技術開発本部先端技術研究所

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

XPS/XAFS による鉄鋼材料中の凝集/析出挙動を検出するために、まずは C に注目して同一視野をシーケンシャル測定した。C 1s XPS では、パーライト鋼と焼戻し鋼で炭素濃度が異なるにも関わらず、強度に変化が見られなかった。これは、試料表面の有機物由来のピークが支配的なためである。同視野の C K 端全電子収量 XAFS でも有機物ピークが支配的で、各試料でのスペクトルが相似していた。双方の結果から、試料毎の有機物汚染の影響が均一だと示唆される。一方、C K 端蛍光収量 XAFS では、パーライト鋼でバルク中炭素由来の鋭いピークが検出されたため、試料毎の蛍光収量 XAFS 測定から、鉄鋼材料中の凝集/析出挙動を観測可能と推察する。課題はグローブボックスの露点低下と、九州 SR 独自開発の蛍光収量 XAFS 検出器の高感度化である。

(English)

The XPS/XAFS sequential measurement performed to observe the cohesion/the precipitation behavior in steels. As a result, the strength of the C 1s XPS spectra is constant in spite of the large difference of carbon content between the pearlitic steel and the low-carbon steel. These results lead that the spectra of the organic on the sample surface are dominant. The C K-edge total electron yield XAFS spectra also show the dominant organic spectra. For these results, it implies that the organic contamination effect of each sample surface is uniform. Meanwhile, the fluorescence yield XAFS spectra of pearlitic steel detect the sharp peaks of the iron carbide in the bulk. This result infers that the fluorescence yield XAFS measurement can reveal the structural dynamics of the carbon in the bulk steel. The problem for this study is the dew point dropping of the glove-box and the development of the high-sensitive fluorescence yield XAFS measurement.

2. 背景と目的

基幹産業である鉄鋼分野の研究開発は、新しい機能性材料、構造材料の商品化に見られるように、鉄鋼材料の高性能化、新合金または製造プロセスの開発等、ますます盛んであり、特に鉄鋼材料のプロセス制御は、自動車やプラントなどのユーザーからも大きく注目されている。なかでも重要なプロセス因子である熱処理過程では、非平衡状態の組織変化が金属物性に大きく関わり、製造プロセスにおいて、極めて重要な役割を果たしている。しかしながら、組織変化での物理的かつ速度論的理解は、原子拡散や組織回復・組織形成の観察の難しさから著しく遅れている一方、新プロセスによる新機能を持った合金設計は大きく期待されている。特に高強度化に利用される極めて重要な現象が、金属材料の物性を支配するマルテンサイト変態である。この工業的にも学術的にも重要なマルテンサイト組織の温度場における組織変化を微視的視点から解明するために、本研究では炭素の拡散に注目する。炭素拡散による炭素クラスター/炭化物の形成は組織形成に大きく影響し、また物性を支配する因子でもある。この炭素の挙動を、軟X線吸収端微細構造 (XAFS) /X線光電子分光 (XPS) 測定によって観測し、間接的に炭化物の形成、分布に影響する転位密度と共に、転位論、原子拡散の観点から鉄鋼

材料の回復・再結晶・相変態の素過程への炭素挙動の影響を調査する。転位密度については、ラボX線回折で解析済みである。まずは、炭素挙動の検出の可能性と実験上の課題を検討したい。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料は焼戻し鋼(Fe-0.1mass%C-2.0mass%Mn)と、パーライト鋼(Fe-0.8mass%C)を用いて、XAFSとXPSで同じ領域をシーケンシャル測定した。XPSはC 1s、Fe 2p、Mn 2p、O 2pを測定し、表面酸化・有機物による汚染の影響を観測した。線源はAl K_α線を用いて行い、試料面に対して55°から照射した。各元素の測定条件を表1に示す。

表1 XPSにおける測定条件。

測定元素	C 1s	O 1s	Fe 2p
エネルギーステップ	0.1eV	0.1eV	0.1eV
ビーム溜め込み時間	80ms	20ms	20ms

XAFS測定ではC K端を測定し、鋼中炭素の結合状態の観測を行った。C K端をとる場合、試料中炭素濃度が希薄な為、表面の有機物による汚染の影響が強く表れることが予想される。これら汚染の影響を排除・均一化するため、グローブボックス(Ar雰囲気下、露天-20°C程度)で雰囲気を維持したまま試料チャンバーに入れ、超高真空下(<1×10⁻⁶Pa)で測定を行った。全電子収量法(全試料)、蛍光法(パーライト鋼のみ)を用いて測定し、全電子収量法では0.1eVステップ、1ステップあたりのビーム溜め込み時間を2秒とした。蛍光法は0.1eVステップ、1ステップ辺りのビームためこみ時間は10秒とした。

4. 実験結果と考察

図1にC 1sスペクトルを示す。C 1sのスペクトル形状は、試料に依存せず、ほぼ一定である。パーライト鋼と焼戻し鋼の炭素濃度が10倍近く異なるにも関わらず、スペクトル強度に大きな変化が見られないことから、XPSの測定領域(表面数nm程度)では有機物由来のピークが支配的と考えられる。また、試料に応じてC-C結合由来の285eV付近のメインピークが<1eV程度シフトしていることも確認できる。これは、測定順等で、表面に付着した有機物の主鎖構造が変化し、平均のC-C結合形態が変化したためと推察する。

また、Fe 2pのピークも観測したが、いずれのスペクトルも、鉄3価で構成された酸化鉄(Fe₂O₃)の由来であり、O 1sスペクトルでも、金属酸化物由来のピーク(530eV)が支配的であった。この2つの結果は、表面最表層にのみ有機物は存在し、表面数nmでは試料表面に形成された表面酸化層が存在していることを示唆する。

次に各試料の全電子収量法にて測定したC K端のXANESスペクトルを図2に示す。いずれも288eVに有機物由来のC-O π*ピークが確認でき、有機物のピーク形状は相似している。XPSの結果も踏まえると、有機物の主鎖構造に変化は見られるものの、有機物汚染の試料毎のばらつきは均一化できていると推察する。しかし、こちらもXPSと同様に、有機物のピークが支配的なため、予想された鉄中炭素のメインピーク(C-Fe π*)が存在する285eVのピークについて、パーライト鋼と焼戻し鋼で強度比に大きな違いが見られなかった。

参考に測定したパーライト鋼の蛍光収量法では、100nmオーダーでの試料深部の情報を反映しているため、288eVのC-O π*ピークは減衰し、鉄炭化物由来の285eVのC-Fe π*ピークがシャープで

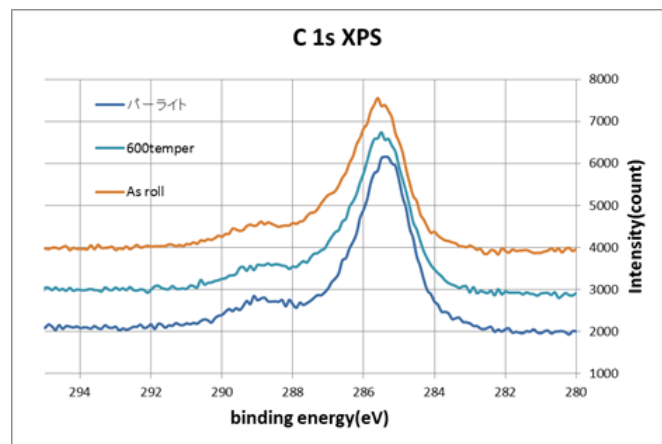


図1 C 1sのXPSスペクトル

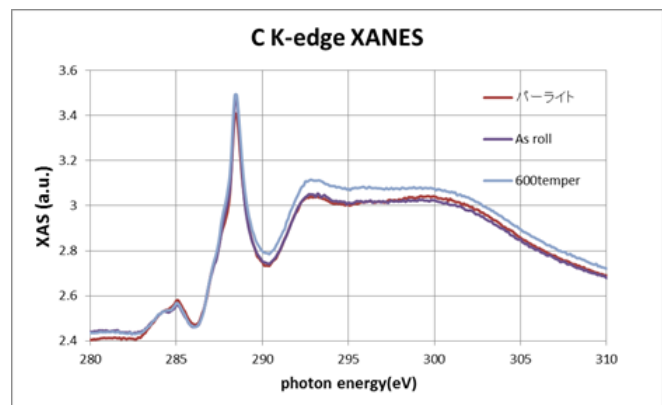


図2 C K端のXANESスペクトル

ある。また、290.5eVにも C-Fe σ^* 由来と推察されるピークも確認された。この σ^* ピークは化学結合の観点から定性的に解釈できる。パーライト鋼に安定して存在するセメンタイト(θ -Fe₃C)中の炭素は、グラファイトより結合の対称性が悪いために σ 結合が弱く、フェルミ準位基準でグラファイトより低エネルギー側に σ 結合性の強い反結合軌道が形成されると推察できる。グラファイトの σ^* ピークが 292eV であることを踏まえると、今回の実験結果と同様に、C-Fe σ^* ピークは 292eV より低エネルギーに表れると推察される。

5. 今後の課題

バルクの情報を得るために測定したが、表面汚染の影響が大きく、グローブボックスの露点の悪さが最大の課題と考えている。事前の露点調整でよりよいデータが得られる可能性もある。特に蛍光収量による測定は、パーライト鋼であるが長時間測定で表面汚染の影響を抑制したデータが得られた。本申請の時間内では不可能であるが、本手法により低炭素鋼でもバルクの信号が得られる可能性を示唆しており、グローブボックスの低露点化と九州 SR 独自開発の蛍光収量測定系（検出器）の高感度化が本研究のブレークスルーになると確信する。

6. 参考文献

無し

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

無し。今後執筆予定。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

XPS, XAFS, 炭素鋼

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

— ① 論文（査読付）発表の報告 (報告時期： 年 月) —
— ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期： 年 月) —